

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-249729

(43)Date of publication of application : 22.09.1997

(51)Int.Cl.

C08G 18/50
C08G 18/54
// (C08G 18/50
C08G101:00)

(21)Application number : 08-059647

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 15.03.1996

(72)Inventor : SASAKI TAKAYUKI
TSUKIDA NOBUAKI

(54) PRODUCTION OF FLEXIBLE POLYURETHANE FOAM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a flexible polyurethane foam excellent in flame retardancy and heat sealability by reacting a mixture of three specified polyols with a polyisocyanate compd. in the presence of a foaming agent, a foam stabilizer, a catalyst, or the like.

SOLUTION: This process comprises reacting a high-mol.wt. active hydrogen compd. having two or more active hydrogen groups reactive with an isocyanate group with a polyisocyanate compd. in the presence of a foaming agent, a foam stabilizer, a catalyst and other assistants. A mixture of a high-mol.wt. piperazine polyol prepd. by the ring-opening polymn. of a piperazine and an alkylene oxide, a urethane-modified or ester-modified polyether polyol, and a particulate dispersed polyol contg. fine particles of an aldehyde condensate resin as a dispersoid is used as at least part of the high-mol.wt. active hydrogen compd. and the reaction is conducted in the absence of any amine-based catalyst or in the presence of an amine-based catalyst in an amt. of less than 0.35wt.% based on the whole polyol.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3675023

[Date of registration] 13.05.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-249729

(43) 公開日 平成9年(1997)9月22日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/50	NEE		C 0 8 G 18/50	NEE
18/54	NE J		18/54	NE J
// (C 0 8 G 18/50 101: 00)				

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-59647

(22) 出願日 平成8年(1996)3月15日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 佐々木 孝之

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2

旭硝子株式会社玉川分室内

(72) 発明者 突田 宜昭

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2

旭硝子株式会社玉川分室内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 軟質ポリウレタンフォームの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低フォギング性、高熱融着性、難燃性に優れた軟質ポリウレタンフォームの提供。

【解決手段】 ウレタン変性ポリエーテルポリオール、ピペラジン類にアルキレンオキシドを開環付加重合して得られる高分子量ピペラジン系ポリオールおよび縮合系樹脂微粒子分散ポリオールからなる混合物とポリイソシアネートを少量のアミン系触媒の存在下反応させて軟質ウレタンフォームを製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 イソシアネート基と反応しうる活性水素含有基を 2 以上有する高分子量活性水素化合物およびポリイソシアネート化合物を発泡剤、整泡剤、触媒およびその他の助剤の存在下に反応させて軟質ポリウレタンフォームを製造するにおいて、(1) 高分子量活性水素化合物の少なくとも一部として、下記ポリオール (A)、ポリオール (B) およびポリオール (C) の混合物を使用し、(2) アミン系触媒を使用しないか、または全ポリオールに対して 0.35 重量%未満のアミン系触媒を使用することを特徴とする難燃性および熱融着性に優れた軟質ポリウレタンフォームの製造方法。

ポリオール (A) : ピペラジン類にアルキレンオキシドを開環付加重合して得られる高分子量ピペラジン系ポリオール。

ポリオール (B) : ウレタン変性ポリエーテルポリオールおよびエステル変性ポリエーテルポリオールから選ばれる変性ポリエーテルポリオール。

ポリオール (C) : アルデヒド縮合系樹脂微粒子を分散質とする微粒子分散ポリオール。

【請求項 2】 助剤として難燃剤を使用しない、請求項 1 の製造方法。

【請求項 3】 イソシアネート基と反応しうる活性水素含有基を 2 以上有する高分子量活性水素化合物およびポリイソシアネート化合物を発泡剤、整泡剤、触媒およびその他の助剤の存在下に反応させて軟質ポリウレタンフォームを製造するにおいて、(1) 高分子量活性水素化合物の少なくとも一部として、下記ポリオール (A) およびポリオール (B) の混合物を使用し、(2) 助剤として難燃剤を使用し、かつ (3) アミン系触媒アミン系触媒を使用しないか、または全ポリオールに対して 0.35 重量%未満のアミン系触媒を使用することを特徴とする難燃性および熱融着性に優れた軟質ポリウレタンフォームの製造方法。

ポリオール (A) : ピペラジン類にアルキレンオキシドを開環付加重合して得られる高分子量ピペラジン系ポリオール。

ポリオール (B) : ウレタン変性ポリエーテルポリオールおよびエステル変性ポリエーテルポリオールから選ばれる変性ポリエーテルポリオール。

【請求項 4】 ウレタン変性ポリエーテルポリオールが、ポリエーテルポリオールに 1 倍モル未満のポリイソシアネート化合物を反応させて得られるウレタン変性ポリエーテルポリオールである、請求項 1～3 のいずれかの製造方法。

【請求項 5】 エステル変性ポリエーテルポリオールが、ポリエーテルポリオールにポリカルボン酸無水物を反応させた後、アルキレンオキシドを反応させて得られるエステル変性ポリエーテルポリオールである、請求項 1～3 のいずれかの製造方法。

【請求項 6】 全ポリオール中のポリオール (A) の使用量が 5～35 重量%である、請求項 1～5 のいずれかの製造方法。

【請求項 7】 アミン系触媒を使用する場合、その使用量が、全ポリオール中のポリオール (A) の使用量を a 重量%として、 $[1/a + 0.15]$ 重量%未満である、請求項の 1～6 のいずれかの製造方法。

【請求項 8】 軟質ポリウレタンフォームが、米国自動車安全基準 (FMVSS-302) に合格する難燃性を有する軟質ポリウレタンフォームである、請求項 1～7 のいずれかの製造方法。

【請求項 9】 請求項 1～8 のいずれかの製造方法にて得られる軟質ポリウレタンフォームと布帛等の基材とを熱融着により積層一体化することを特徴とする積層フォームの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、難燃性および熱融着性に優れた軟質ポリウレタンフォームの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来ポリエーテルポリオールから得られる軟質ポリウレタンフォームは、反発弾性率、圧縮永久歪、硬度等物性において優れた性質を有する。しかし、加熱溶接、火炎溶接、高周波溶接等における熱融着性はポリエステルポリオールから得られるポリウレタンフォームに比べはるかに劣る。

【0003】 熱融着性軟質ポリウレタンフォームは、従来熱融着性を改良するために通常のポリエーテルポリオールを変性したポリエーテル系ポリオールまたは特定添加剤を使用して製造されていた。たとえば、ポリエーテルポリオールの末端をエステル変性した変性ポリエーテルポリオールの使用が知られている。さらに、リン化合物と併用することにより熱融着性の優れたポリウレタンフォームが得られることも知られている。また難燃熱融着性ポリウレタンフォームを得る場合は、有機ハロゲン系リン酸エステル化合物の添加が必須と考えられていた。

【0004】 一方、軟質ポリウレタンフォームを製造するには、ある一定量以上のアミン系触媒の添加が必須である。

【0005】 しかし、近年、このアミン系触媒や有機ハロゲン系リン酸エステル化合物に起因する自動車ガラスの表面曇り (フォギング) 問題がクローズアップされるようになってきた。

【0006】 フォギングを防ぐ目的で、アミン系触媒系ではアミン系触媒の構造の一部をイソシアネートと反応するように、ヒドロキシル化またはアミノ化したもの

(以下、反応型アミン系触媒という) が使用されるようになった。また、有機ハロゲン系リン酸エステル化合物

10

20

30

40

50

添加において、低分子量タイプ（モノマータイプ）からその分子量を上げたオリゴマータイプの有機ハロゲン系リン酸エステル化合物が使用されるようになってきた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、反応型アミン系触媒は、反応途中でイソシアネートと反応するため、反応後半の触媒活性が低くなり、硬化が不十分となる。また、硬化を充分に行うためには反応型アミン系触媒の添加量を多くする必要があり、熱分解によって再発生するアミン系触媒によるフォギングが問題となる。

【0008】難燃熱融着性ポリウレタンフォームの場合は、難燃性を保たせるためにはオリゴマータイプの有機ハロゲン系リン酸エステル化合物を多量に使用するため、オリゴマー中の残存モノマーがフォギングに対して悪影響を及ぼすことが問題となっていた。

【0009】本発明は難燃性および熱融着性に優れた軟質ポリウレタンフォームの製造方法において、アミン系触媒または有機ハロゲン系リン酸エステル化合物の使用量を減らすことにより低フォギング性が向上し、かつ、難燃性および熱融着性に優れた難燃性軟質ポリウレタン

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述の問題点を解決した下記発明である。

【0011】イソシアネート基と反応しうる活性水素含有基を2以上有する高分子量活性水素化合物およびポリイソシアネート化合物を発泡剤、整泡剤、触媒およびその他の助剤の存在下に反応させて軟質ポリウレタンフォームを製造するにおいて、（1）高分子量活性水素化合物の少なくとも一部として、下記ポリオール（A）、ポリオール（B）およびポリオール（C）の混合物を使用し、（2）アミン系触媒を使用しないか、または全ポリオールに対して0.35重量%未満のアミン系触媒を使用することを特徴とする難燃性および熱融着性に優れた軟質ポリウレタンフォームの製造方法。

【0012】イソシアネート基と反応しうる活性水素含有基を2以上有する高分子量活性水素化合物およびポリイソシアネート化合物を発泡剤、整泡剤、触媒およびその他の助剤の存在下に反応させて軟質ポリウレタンフォームを製造するにおいて、（1）高分子量活性水素化合物の少なくとも一部として、下記ポリオール（A）およびポリオール（B）の混合物を使用し、（2）助剤として難燃剤を使用し、かつ（3）アミン系触媒アミン系触媒を使用しないか、または全ポリオールに対して0.35重量%未満のアミン系触媒を使用することを特徴とする難燃性および熱融着性に優れた軟質ポリウレタンフォームの製造方法。

【0013】ポリオール（A）：ピペラジン類にアルキレンオキシドを開環付加重合して得られる高分子量ピペラジン系ポリオール。

ポリオール（B）：ウレタン変性ポリエーテルポリオールおよびエステル変性ポリエーテルポリオールから選ばれる変性ポリエーテルポリオール。

ポリオール（C）：アルデヒド縮合系樹脂微粒子を分散質とする微粒子分散ポリオール。

【0014】

【発明の実施の形態】

（ポリオール（A））本発明において使用するポリオール（A）とは、ピペラジン類にアルキレンオキシドを開環付加反応させて得られる高分子量ピペラジン系ポリオールである。本発明でいうピペラジン類とは、ピペラジンのみならずピペラジン中の水素原子をアルキル基やアミノアルキル基などの有機基で置換した置換ピペラジンをも意味する。該ピペラジン類はアルキレンオキシドが反応しうる活性水素を2個以上有することを必須とする。このような化合物を開始剤としてアルキレンオキシドを開環付加反応させて得られるピペラジン系ポリオールにおいては、ピペラジン類における環を構成する2個の窒素原子は3級アミンとなる。

【0015】ピペラジン類のなかでも、置換ピペラジンが好ましく、特にアミノアルキル基などで水素原子を置換してなる、窒素原子を分子中に3個以上有する置換ピペラジンが好ましい。置換ピペラジンのなかではN-置換ピペラジンが好ましく、特にN-アミノアルキルピペラジン類が好ましい。

【0016】具体的なピペラジン類には、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2-エチルピペラジン、2-ブチルピペラジン、2-ヘキシルピペラジン、2,5-, 2,6-, 2,3-または2,2-ジメチルピペラジン、2,3,5,6-または2,2,5,5-テトラメチルピペラジンなどの環を構成する炭素原子に結合した水素原子を低級アルキル基で置換したアルキルピペラジン類、N-(2-アミノエチル)ピペラジンなど、環を構成する窒素原子に結合した水素原子をアミノアルキル基で置換したN-アミノアルキルピペラジン類などがある。特にN-(2-アミノエチル)ピペラジンが好ましい。

【0017】ピペラジン類に開環付加反応させるアルキレンオキシドとしては、炭素数2~4のアルキレンオキシドが好ましい。具体的にはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、2,3-ブチレンオキシドから選ばれる少なくとも1種が好ましい。特に、プロピレンオキシドとエチレンオキシドの併用が好ましい。

【0018】ポリオール（A）の水酸基あたりの分子量は500~10000、特に800~3000、が好ましい。水酸基数は2~4が好ましい。

【0019】ポリオール（A）は末端や内部にオキシエチレン基を含有することが好ましく、その含有量は3~35重量%、特に5~35重量%であることが好まし

い。オキシエチレン基の大部分は分子鎖の末端部分に存在することが好ましい。

【0020】ポリオール(A)は2種以上の混合物であってもよく、その場合の好ましい平均水酸基数、平均水酸基価の範囲は上記の通りである。

【0021】これらポリオール(A)の使用量は、全ポリオールに対して5〜35重量%であることが好ましい。5重量%未満ではアミン系触媒量の使用量を多くしなければならず、低フォグ性効果が失われる。35重量%超では全ポリオール中のポリオール(B)の割合が少なくなり、熱融着性が劣る。

【0022】(ポリオール(B))本発明において使用するポリオール(B)とは、ウレタン変性ポリエーテルポリオールおよびエステル変性ポリエーテルポリオールから選ばれる変性ポリエーテルポリオールである。

【0023】(ポリエーテルポリオール)変性ポリエーテルポリオールはポリエーテルポリオールを変性して得られる。変性前のポリエーテルポリオールは多官能性開始剤にアルキレンオキシドを付加して製造される、オキシプロピレン基および/またはオキシエチレン基を主として含むポリエーテルポリオールが好ましい。

【0024】多官能性開始剤としては、多価アルコール、多価フェノール、アルカノールアミン、多価アミンおよびこれらに少量のアルキレンオキシドを付加して得られる低分子量ポリオキシアルキレンポリオールなどがあり、2種以上を併用してもよい。

【0025】具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、メチルグリコシド、デキストロース、ソルビトール、シュークロースなどの多価アルコール、ビスフェノールA、ビスフェノールS、フェノール類-ホルムアルデヒド初期縮合物などの多価フェノール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミンなどのアルカノールアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジアミノトルエン、ジアミノジフェニルメタンなどの多価アミンおよびこれらに少量のアルキレンオキシドを付加して得られる低分子量ポリオキシアルキレンポリオールがある。

【0026】アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなどの炭素数2〜4のアルキレンオキシドが好ましいが、これらとともにスチレンオキシド、エピクロロヒドリン、その他のモノエポキシドも併用できる。アルキレンオキシドとしてはプロピレンオキシド単独かプロピレンオキシドとエチレンオキシドの組合せが好ましい。2種以上のアルキレンオキシドや他のモノエポキシドを付加する場合、それらを混合して反応させてもよく、別々に順次反

応させてもよい。

【0027】これらのポリエーテルポリオールは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0028】(ウレタン変性ポリエーテルポリオール)ウレタン変性ポリエーテルポリオールとしては、上記ポリエーテルポリオールとポリイソシアネート化合物を反応させて得られるものが好ましい。

【0029】変性に用いるポリエーテルポリオールは、水酸基価28〜120、水酸基数2〜8が好ましい。該ポリエーテルポリオールが混合物であってもよく、その場合は混合物の水酸基価、水酸基数がこの範囲内であればよい。ポリエーテルポリオールは芳香環を有するポリエーテルポリオールを含むことが好ましい。

【0030】ポリエーテルポリオールとポリイソシアネート化合物の使用割合は、全水酸基に対し、イソシアネート基が1倍モル未満になるような割合であることが好ましく、特に0.1〜0.8倍モルであることが好ましい。

【0031】ポリイソシアネート化合物としては後記するような化合物が挙げられ、そのうち芳香族ポリイソシアネート化合物が特に好ましい。このウレタン変性ポリエーテルポリオールは、未反応のポリエーテルポリオールを含んでいてもよい。

【0032】本発明におけるウレタン変性ポリエーテルポリオールとしては水酸基価28〜80のポリエーテルポリオールと分子量1000以下の芳香環を有するポリエーテルポリオールの混合物と芳香族ポリイソシアネート化合物を反応させて得られるものが特に好ましい。

【0033】(エステル変性ポリエーテルポリオール)エステル変性ポリエーテルポリオールとしては、ポリエーテルポリオールにポリカルボン酸またはその誘導体または環状エステルを反応させ、次いで、アルキレンオキシドや多価アルコールを反応させて得られるものが好ましい。

【0034】ポリカルボン酸としてはジカルボン酸が好ましく、そのうち特に芳香族ジカルボン酸が好ましい。誘導体としては酸ハロゲン化物、酸無水物、エステルなどの誘導体が挙げられ、酸無水物が好ましい。無水フタル酸が特に好ましい。

【0035】多価アルコールとしては、2〜3価の低分子ポリオールが好ましく、エチレングリコール、1,4-ブタンジオールなどの炭素数8以下のジオールが特に好ましい。

【0036】変性に用いるポリエーテルポリオールとしては水酸基価28〜120、水酸基数2〜8のものが好ましい。本発明ではポリエーテルポリオールに2〜10倍モルのポリカルボン酸またはその誘導体または環状エステルを反応させた後、さらに2〜10倍モルのアルキレンオキシドを反応させて得られるものが好ましい。

【0037】さらに、ウレタン変性とエステル変性の両

方を行った変性ポリエーテルポリオールを使用できる。たとえば、ウレタン変性ポリエーテルポリオールをエステル変性する方法や、エステル変性ポリエーテルポリオールをウレタン変性する方法でそのような変性ポリエーテルポリオールが得られる。また、ポリエーテルポリオールとポリエステルポリオールとをポリイソシアネートを介して連結する方法によってもそのような変性ポリエーテルポリオールが得られる。

【0038】ポリオール(B)は、変性された後、他のポリオールで希釈されたものをも意味する。他のポリオールとしては上記変性されていないポリエーテルポリオールが好ましい。ポリオール(B)中の変性ポリエーテルポリオールの量は、10重量%以上、特に30重量%以上が好ましい。通常はポリオール(B)の25℃における粘度は2万cP以下、特に1万cP以下が好ましい。これより高粘度の場合はこの粘度以下となるように他のポリオールと混合して使用することが好ましい。また、ポリオール(B)は2種以上の変性ポリエーテルポリオールの混合物であってもよい。

【0039】本発明におけるポリオール(B)は、水酸基数28~120、特に40~80であって、水酸基数2~8、特に2.4~4.5であることが好ましい。

【0040】ポリオール(B)は全ポリオールに対して35~95重量%であることが好ましい。35重量%未満では熱融着性が劣り、95重量%超ではポリオール(A)の使用量が減るため、アミン系触媒の使用量を多くしなければならず、低フォギング性の効果が失われる。

【0041】(ポリオール(C))本発明において使用するポリオール(C)とは、アルデヒド縮合系樹脂微粒子を分散質とする微粒子分散ポリオールである。

【0042】ポリオール(C)の分散媒は、上記ポリエーテルポリオールを主成分とするが、ポリエステル系ポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリジエン系ポリオールまたはポリオレフィン系ポリオール等の少量を併用してもよい。特にポリエーテルポリオール単独またはポリエーテルポリオールと少量のポリエステル系ポリオールの併用が好ましい。

【0043】分散媒として使用するポリエーテルポリオールの水酸基価は、20~80mg KOH/g が好ましく、特に25~60mg KOH/g が好ましい。水酸基数は2~8、特に2.4~4.5が好ましい。

【0044】本発明におけるポリオール(C)は公知の方法で製造できる。たとえば、ポリエーテルポリオール中でアルデヒド縮合系樹脂形成可能な物質の縮合を行わせることにより、アルデヒド縮合系樹脂の分散体を製造する方法、アルデヒド縮合系樹脂の沈降性粒子を形成し、これをポリオール等に配合する方法などがある。

【0045】また、アルデヒド縮合系樹脂の微粉末をポリオールに添加することによっても製造できる。微粉末

は、アルデヒド縮合系樹脂を粉碎する方法、ポリオール以外の分散媒中でアルデヒド縮合系樹脂形成可能な物質の縮合を行わせることにより微粒子を析出させる方法などで製造できる。

【0046】好ましくは、ポリオール中でアルデヒド縮合系樹脂形成可能な物質の縮合を行わせることにより微粒子を析出させる方法、またはポリオール以外の分散媒中でアルデヒド縮合系樹脂形成可能な物質の縮合を行わせることにより微粒子を析出させた後分散媒をポリオールに変換する方法で製造される。この2つの方法は、生成する微粒子の粒子径が小さく、ポリオール中で沈降し難い分散安定性の高い微粒子分散ポリオールを製造できる。

【0047】本発明におけるアルデヒド縮合系樹脂の形成原料の1つはアルデヒド類である。アルデヒド類としては脂肪族、脂環族、芳香族、複素環アルデヒド化合物、その他のアルデヒド類、これらの縮合体またはアルデヒド類を発生しうる化合物などの誘導体を単独または併用して使用できる。

【0048】好ましいアルデヒド類は低級脂肪族アルデヒド、特に好ましくは炭素数4以下の脂肪族アルデヒドおよびその誘導体である。たとえば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、パラホルムアルデヒド、パラアセトアルデヒド等があり、ホルムアルデヒドが好ましい。これらアルデヒド類は溶媒に溶解して使用することもできる。特に好ましい溶媒は水であるがこれに限定されない。本発明ではホルムアルデヒドの水溶液すなわちホルマリンの使用が特に好ましい。

【0049】アルデヒド縮合系樹脂の他の形成原料はアルデヒド類と縮合して固体のアルデヒド縮合系樹脂を形成しうる化合物(以下、アルデヒド縮合性化合物という)であり、これはアルデヒド類と反応しうる位置(以下、反応部位という)を基本的には2つ必要とする。

【0050】反応部位は芳香族における水素が結合した炭素原子、またはアミノ基もしくはアミド基などにおける水素が結合した窒素原子が代表的なものである。芳香族の反応部位としては、水酸基やアミノ基が結合した芳香族のオルト位またはパラ位が特に好ましく、この反応部位を2以上有する。つまりこの部位に置換基を有しないものが適当であり、アミノ基やアミド基を有する化合物としては基本的にはそれらの基を2以上有する多価アミン化合物が適当である。

【0051】したがってアルデヒド縮合性化合物としてはフェノール類、芳香族アミン類等の芳香族系化合物と、尿素、メラミン、グアニジン化合物その他の多価アミン化合物が好ましい。これらのアルデヒド類と反応しうる化合物は2種以上を組合せても使用でき、また、これらとともに反応部位を1つのみ有する化合物も併用できる。

【0052】上記芳香族系化合物のうちのフェノール類としては、たとえばフェノール、クレゾール、キシレノール、p-アルキルフェノール、p-フェニルフェノール、ビスフェノールA、レゾルシン等が挙げられ、フェノールが特に好ましい。

【0053】芳香族アミンとしては、たとえばアニリン、ジアミノベンゼン、p-アルキルアニリン、N-置換アルキルアニリン、ジフェニルアミン、ジアミノジフェニルメタンなどがあり、フェノール系化合物と同様に単独でも2種以上を組合せても使用できる。芳香族アミンのアミノ基やアミド基はそれ自身もまた反応性部位であるので、次に示すジアミン系化合物の1種とみなしう場合もあり、また芳香族のアミン基やアミド基以外の反応性部位は1つでもよい。特に好ましい芳香族アミンはアニリンである。

【0054】芳香族系化合物としては上記化合物に限定されず、たとえばベンゼンやキシレンなどの芳香族炭化水素やその他の化合物も使用できる。さらにフェノール類と芳香族アミン類を組合せて使用でき、またそれらの1つ以上とさらに他の芳香族系化合物を組合せてもよい。

【0055】多価アミン化合物としては、アミノ基やアミド基を基本的には2以上有する化合物、なかでも2以上のアミノ基を有する化合物が好ましく、たとえば尿素、チオ尿素、N-置換尿素等の尿素類、メラミン、N-アルキル置換メラミン等のメラミン化合物やベンゾグアナミン、アセトグアナミン等のグアナミン化合物で代表される2以上のアミノ基を有するS-トリアジン類、グアニジン、塩酸グアニジン、塩酸アミノグアニジン、ジシアンジアミド等のグアニジン類が好ましく、これらのうち特に好ましいものは尿素、メラミン、ベンゾグアナミンである。さらに本発明においては尿素を使用すると熱融着性向上の効果が著しい。

【0056】これら多価アミン化合物は2種以上の併用、たとえば尿素-チオ尿素、尿素-メラミン、尿素-ベンゾグアナミン、尿素-メラミン-ベンゾグアナミン、メラミン-ジシアンジアミド等の組合せでの使用もできる。

【0057】また、上記多価アミン化合物と上記芳香族系化合物を組合せての使用もでき、このような組合せとして、たとえばフェノール-尿素、フェノール-メラミン、アニリン-尿素、アニリン-メラミン、フェノール-アニリン-メラミン、フェノール-尿素-メラミンその他の組合せが挙げられる。

【0058】さらにアルデヒド縮合性化合物として、上記の外にケトン樹脂の原料として公知のケトン系化合物も用いる。また、以上説明したアルデヒド類との反応部位を2つ以上有する化合物は、反応部位が1つの化合物や、それ自身はアルデヒド縮合性化合物ではないが活性な反応部位を2つ以上有する化合物、たとえばジアル

カノールアミン、モノアルカノールアミン、脂肪族アミン等と併用もできる。

【0059】また、アルデヒド縮合性化合物とアルデヒド類の初期縮合物、たとえばジメチロール尿素、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン等を形成原料として用いる。

【0060】アルデヒド縮合系微樹脂粒子を生成させるための反応における、アルデヒド縮合性化合物とアルデヒド類の割合は理論的にアルデヒド縮合系樹脂が生成する割合を含む割合であれば特に制限はない。たとえ、未反応のアルデヒド縮合性化合物が残ってもその量が過大でないかぎり生成分散体中に含まれてもよく、未反応アルデヒドは分散媒置換時に除去できるからである。好ましくは、アルデヒド縮合性化合物に対してアルデヒド類5~500重量%、特に10~100重量%使用される。

【0061】この反応で生成するアルデヒド縮合系樹脂は、従来からフェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂等の縮合系熱硬化性樹脂として公知のものの硬化物と類似または同一であると考えられ、その生成反応もまた同様であると考えられる。

【0062】アルデヒドとしてホルムアルデヒドを用いた場合を例にとれば、アルデヒド縮合性化合物とホルムアルデヒドは反応の初期段階においては付加縮合することにより、種々のメチロール基含有化合物を生成する。本発明の形成原料の1つとする前記の初期縮合物はこの段階のメチロール付加化合物に相当する。この後、該メチロール基含有化合物が脱水縮合することにより、メチロール基がメチレン基になり、縮合して三次元的に架橋した溶媒に不溶不融のアルデヒド縮合系樹脂になると考えられる。

【0063】十分に架橋したアルデヒド縮合系樹脂微粒子の粒子径は0.01~5μm、特に0.02~2μm、の範囲内が好ましい。5μm超では分散媒中で沈降しやすい。アルデヒド縮合系樹脂微粒子は静置した場合に1ヶ月以上、好ましくは2ヶ月以上、実質的に沈降しないものであることが好ましい。アルデヒド縮合系ポリマー分散ポリオールは好ましくは粒子径0.01~5μmのアルデヒド縮合系樹脂微粒子が分散した白色ないし着色の半透明ないし不透明な粘性液体であり、粘度は使用した分散媒の粘度、分散体中のアルデヒド縮合系樹脂の割合、アルデヒド縮合系樹脂の種類等により変化するが、本発明におけるポリウレタンフォーム原料用としては、通常25℃における粘度が5万cP以下のものが適当である。これより高粘度であっても種々のポリオールで希釈する等の手段により使用可能な場合もある。

【0064】本発明におけるポリオール(C)を使用する場合の使用割合は、全ポリオールに対して5~30重量%が好ましい。5重量%未満では難燃性が不足し、30重量%超ではポリオール(B)の割合が少なくなり、

熱融着性が劣る。

【0065】(難燃剤) 本発明においてポリオール(C)を使用する場合、助剤として難燃剤を使用しないことが好ましい。ポリオール(C)の使用により、十分な難燃性が得られるからである。ポリオール(C)を使用しない場合は助剤として難燃剤を使用する。ポリオール(C)または難燃剤のいずれも使用しない場合、十分な難燃性が得られない。

【0066】助剤としての難燃剤としてはハロゲン化合物、リン化合物、メラミン粉末などが挙げられる。特に有機ハロゲン系リン酸エステル化合物の縮合物(オリゴマータイプ)が好ましく、トリス(モノクロロイソピロピル)フォスフェートの縮合物が特に好ましい。有機ハロゲン系リン酸エステル化合物の使用量はポリオールに対して15重量%以下、特に12重量%以下が好ましい。

【0067】(その他) 本発明において、上記ポリオール(A)～(C)以外のポリオールも使用できる。たとえば、オキシテトラメチレン基を主として含むポリオール、ジカルボン酸とジオールの脱水縮合物を主として含むポリエステルポリオール、カプロラクトン等の環状エーテルの開環重合物を主として含むポリエステルポリオール等が挙げられる。

【0068】また、ポリオール以外的高分子活性水素化合物として、1級アミノ基または2級アミノ基を2以上有する高分子量ポリアミンや1級アミノ基または2級アミノ基を1以上かつ水酸基を1以上有する高分子量化合物も併用できる。

【0069】これら高分子量活性水素化合物の官能基あたりの分子量は350以上、特に800以上で、1分子あたりの官能基の数は2～8が好ましい。官能基あたりの分子量は10000以下が好ましい。

【0070】このような化合物としては、前記のようなポリオキシアルキレンポリオールの水酸基の一部または全部をアミノ基に変換させて得られる化合物や前記のようなポリオキシアルキレンポリオールと過剰当量のポリイソシアネート化合物とを反応させて得られる末端にイソシアネート基を有するプレポリマーのイソシアネート基を加水分解してアミノ基に変換して得られる化合物がある。

【0071】(ポリイソシアネート化合物) 本発明におけるポリイソシアネート化合物としては、イソシアネート基を2個以上有する化合物や変性物を採用する。特に芳香核を含有する芳香族ポリイソシアネートが難燃性に有効である。

【0072】芳香族ポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルジイソシアネート、ポリメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、キシリレ

ンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネートなどがある。

【0073】また、場合によりこれらとともに、または単独で芳香核を有しないポリイソシアネート化合物、たとえばヘキサメチレンジイソシアネートやイソホロンジイソシアネートなど、を使用する。変性物としては、トリメチロールプロパンなどの多価アルコール等で変性したプレポリマー型変性物、カルボジイミド変性物、ウレア変性物、三量化変性物、二量化変性物などを採用する。

【0074】ポリイソシアネート化合物の使用量は、通常、全ポリオール(または、水やさらに任意に使用する架橋剤などのイソシアネート基と反応する官能基を有する化合物)の総水酸基量に対し、0.8～1.3倍当量、特に0.9～1.2倍当量使用される。

【0075】(発泡剤) 本発明では、発泡剤として水および/または不活性ガスを使用することが好ましい。不活性ガスとしては具体的には、空気、窒素などが例示される。これら発泡剤の使用量は特に限定されないが、水のみを使用する場合、高分子活性水素化合物に対して10重量%まで、特に0.1～8重量%が適当である。その他の発泡剤も発泡倍率等の要求に応じて適切な量を使用できる。

【0076】また、モノクロロジフルオロメタン、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン、1,1-ジクロロ-2,2-トリフルオロエタン、1,1,1,3-ペンタフルオロプロパン、1,1,1,3,3-ヘキサフルオロプロパン、1,1,1,2-テトラフルオロエタンなどの低沸点ハロゲン化炭化水素を併用してもよい。

【0077】(触媒) ポリオールとポリイソシアネート化合物を反応させる際、通常、アミン系触媒または有機金属化合物系触媒を使用する。

【0078】本発明においては、アミン系触媒の添加は必須ではない。キュア性等の条件に応じて、アミン系触媒を使用しないか、または使用するとしても全ポリオールに対し、0.35重量%未満とする。

【0079】アミン系触媒を使用する場合、その使用量が、全ポリオールにおける高分子量ピペラジン系ポリオールの使用量をa重量%として、 $[1/a + 0.15]$ 重量%未満であることが特に好ましい。すなわち高分子量ピペラジン系ポリオールの使用割合が増えることによりアミン系触媒の使用量を減らしうる。0.15重量%未満であることがもっとも好ましい。

【0080】アミン系触媒としてはトリエチレンジアミン、ビス[(2-ジメチルアミノ)エチル]エーテルなどがある。また、アミン系触媒の構造の一部をイソシアネートと反応するようにヒドロキシル化またはアミノ化した反応型アミン系触媒も使用できる。反応型アミン系触媒としては、N,N-ジメチルエタノールアミンHO

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 N 、 N -ジメチルエタノールアミンの2エチレンオキシド付加物 $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、トリメチルアミノエチルエタノールアミン $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ がある。

【0081】有機金属化合物系触媒としては、有機スズ化合物や有機ビスマス化合物、有機鉛化合物、有機亜鉛化合物、などがある。具体的には、たとえば、ジ- n -ブチルスズオキシド、ジ- n -ブチルスズジラウレート、ジ- n -ブチルスズ、ジ- n -ブチルスズジアセテート、ジ- n -オクチルスズオキシド、ジ- n -オクチルスズジラウレート、モノブチルスズトリクロリド、ジ- n -ブチルスズジアルキルメルカプタン、ジ- n -オクチルスズジアルキルメルカプタン、などがある。有機金属化合物系触媒を使用する場合の使用量は高分子活性水素化合物100重量部に対して1.0重量部まで、特に0.005~1.0重量部が好ましい。

【0082】上記以外の助剤として、さらに種々の成分を用いる。たとえば、多くの場合整泡剤はほとんどが必須とされている成分であり、たとえば、ポリアルキルシロキサン、ポリアルキルシロキサナーポリオキシアルキレンブロックコポリマーなどのシリコン系整泡剤などを用いる。さらに、無機質や有機質の充填剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、スコーチ防止剤、架橋剤としてジエタノールアミンやトリエタノールアミン等が使用でき、その他の助剤を任意に用いる。

【0083】本発明のポリウレタンフォームは上記原料を使用してワンショット法、準ブレポリマー法、ブレポリマー法、などの方法で製造される。ワンショット法がもっとも適当である。成形方法としてはモールド成形方法やスラブ成形方法が適当であるが、これに限定されない。

【0084】本発明における難燃性および熱融着性に優れる軟質ポリウレタンフォームは、物性と難燃性が下記

の条件を満たすことが好ましい。
物性：密度（JIS-K6767）30~40kg/m³、I.L.D. 硬度（ASTM-D-1564）16~24kg/314cm²、反発弾性率（JIS-K6401）40~60%。

難燃性：米国自動車安全基準（FMVSS-302）に合格する。

【0085】本発明の製造法により得られたポリウレタンフォームの用途は限定されないが、好ましくは高い熱融着性を有し、かつアミン系触媒の添加量が抑えられるため、低フォギング性が優れる。したがって、フレイムラミネーション用フォームとして使用できる。

【0086】本発明はまた、軟質ポリウレタンフォームと布帛等の基材とを熱融着により積層一体化することを特徴とする積層フォームの製造方法である。

【0087】

【実施例】以下、実施例（例1~6）および比較例（例7~10）を用いて本発明を説明する。部は重量部を示す。使用したポリオールA~Iを次に示す。

【0088】ポリオールA：5L反応槽に水酸基価56のポリオキシプロピレントリオール3000g、ビスフェノールAの1モルに3モルのプロピレンオキシドを反応して得られるポリオキシプロピレンジオール400gおよびトリエチレンジアミン0.2gを仕込み、攪拌しながら100℃に加熱した。その後、トリレンジイソシアネート（TDI）174gを添加し、100℃で8時間反応させてポリオールAを得た。粘度（25℃、以下同様）は1500cPであった。

【0089】ポリオールB：5L反応槽に水酸基価100のポリオキシプロピレンポリオール1700g、無水フタル酸444gおよび95%水酸化カリウム6gを仕込み、攪拌しながら120℃で2時間反応させた。その後、プロピレンオキシド1050gを添加し、120℃でプロピレンオキシドの全量を反応させてポリオールBを得た。粘度は2000cPであった。

【0090】ポリオールC：グリセリンを開始剤としてPOを反応させて得られる分子量3000、水酸基価56mg KOH/gのオキシプロピレンエチレントリオール。

【0091】ポリオールD：グリセリンを開始剤としてPOを反応させ、次いでEOを反応させて得られるEO含量13重量%、分子量3000、水酸基価56mg KOH/gのオキシプロピレンエチレントリオール。

【0092】ポリオールE：N-（2-アミノエチル）ピペラジンを開始剤としてPOを反応させ、次いでEOを反応させて得られるEO含量12重量%、分子量3000、水酸基価56mg KOH/gのオキシプロピレンエチレンポリオール。

【0093】ポリオールF：5L反応槽にポリオールDの2400部、尿素600部および37%ホルマリン水溶液1300部を仕込み、攪拌しながら100℃で4時間反応させた。その後、減圧脱水を行い、白色の粘稠な微粒子分散ポリオールFを得た。このポリオールの粘度は2800cPであり、このポリオール中の樹脂微粒子は6ヶ月以上まったく分離することなく安定に分散していた。微粒子濃度は30重量%であった。

【0094】（例1~10）表2~3に示すポリオール混合物100部に、水5.0部、アミン触媒としてトリエチレンジアミン溶液（商品名“ダブコ33LV”）を表に示す量（単位：部）、シリコン系整泡剤1.5部、スタナスオクトエート0.20部、および難燃剤としてトリス（モノクロイソプロピル）フォスフェートの縮合物を表に示す量（単位：部）混合して混合物を得た。この混合物の総水酸基量に対し1.05倍当量のTDIを使用し、ワンショット法により軟質ポリウレタンフォームを製造した。

【0095】上記により製造されたポリウレタンフォームブロックより適度のサイズに切削し、表1に記載の基準にしたがってポリウレタンフォームの物性を測定した。

【0096】次にFMVSS-302の基準にしたがって燃焼試験を行った。ただし、燃焼試験の結果において不燃性（すなわち、合格したことを示す）をN、B、と表した。

【0097】そして、24時間デシケータで乾燥したサンプル（サイズ=50mm×50mm×100mm）を口径47mmのガラス瓶に入れ、全光線透過率0.4%以下のガラス板で上部を密閉し、80℃の油浴で20時間加熱した。その後ガラス板の全光線透過率を測定することによりフォギング試験を行った。

【0098】また、幅150mm、10mmのシートを切り出し、表面を火炎で加熱溶融し、ナイロン布帛をロールで積層した。積層物を一定加圧下で1日放置した後、幅25mmの試験片を切り出し、これをインストロンメータにかけて剥離強度を測定した。なお、成形性は良好を○、不良を×とした。これらの結果を表2（実施例）、表3（比較例）に示す。

【0099】例7～10を例1～6と比較する。例7においてポリオールEの添加量が少ないため、反応性の点からアミン系触媒を多く添加しなければならない。その結果、低フォギング性が悪化する。例8においてポリオールEの添加量が多い場合、全ポリオール中の変性ポリ*

* オールの割合が相対的に少なくなるため、十分な熱融着性が得られない。

【0100】例9～10で難燃剤を添加しない場合、例9では低フォギング性は良好だが難燃性が劣り、例10ではポリオールFを添加しているため難燃性は良好だが熱融着性が劣る。

【0101】それに対し、例1～4では難燃剤を添加しているにもかかわらずアミン系触媒量が少なくできるので、フォーム物性特に熱融着性および低フォギング性が良好である。また、例5～6はポリオールFを添加しているので、難燃剤無添加にもかかわらず、難燃性が良好で、さらに低フォギング性にも優れる。

【0102】

【表1】

密度	JIS K6767
I. L. D.	ASTM-D1564
引張り強度、伸び率	JIS K6767
引裂き強度	JIS K6767
圧縮永久歪	JIS K6401
反発弾性率	JIS K6401
燃焼試験	FMVSS-302

【0103】

【表2】

例	1	2	3	4	5	6
ポリオールA	70	70			50	
ポリオールB			70	70		50
ポリオールC	20		20		20	20
ポリオールE	10	20	10	30	10	10
ポリオールF					20	20
難燃剤	10	10	10	10	0	0
アミン触媒	0.14	0.10	0.14	0.10	0.14	0.10
密度(kg/m ³)	23.0	22.9	23.1	22.3	22.9	23.3
I. L. D. (kg/314cm ²)	10.2	9.6	9.2	8.5	12.9	12.3
引張り強度(kg/cm ²)	1.56	1.60	1.50	1.53	1.61	1.61
伸び率(%)	230	245	241	211	200	210
引裂き強度(kg/cm)	1.03	1.10	0.98	1.05	1.20	1.06
圧縮永久歪(%)	5.0	6.0	6.3	5.6	6.5	6.3
反発弾性率(%)	35	38	40	41	40	40
燃焼試験(inch/分)	N.B.	N.B.	N.B.	N.B.	N.B.	N.B.
フォギング試験	1.4	1.2	1.3	1.5	0.3	0.2
剥離強度(g/inch)	500	450	500	480	500	500
成形性	○	○	○	○	○	○

【0104】

50 【表3】

例	7	8	9	10
ポリオールA	70	60		
ポリオールB			70	50
ポリオールC	28		18	10
ポリオールE	2	40	10	40
ポリオールF			2	
難燃剤	10	10		
アミン触媒	0.35	0.10	0.14	0.14
密度(kg/m ³)	23.3	21.5	22.9	23.0
I. L. D. (kg/314cm ²)	10.6	9.0	11.0	15.0
引張り強度(kg/cm ²)	1.05	1.30	1.20	1.53
伸び率(%)	195	159	200	235
引裂き強度(kg/cm)	0.97	1.00	0.98	1.05
圧縮永久歪(%)	5.0	7.0	6.5	5.6
反発弾性率(%)	35	38	40	41
燃焼試験(inch/分)	N.B.	N.B.	4.1	N.B.
フォギング試験	7.9	1.2	1.3	1.3
剥離強度(g/inch)	500	200	500	250
成形性	○	○	○	○

【0105】

【発明の効果】本発明における軟質ポリウレタンフォームは、熱融着性を保持しながらアミン系触媒の添加量を削減でき、かつ難燃剤を無添加でまたは少量の使用によりFMVSS-302に基づく燃焼試験に合格できる特性を有する。